

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025570

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 2000-202281

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.2000

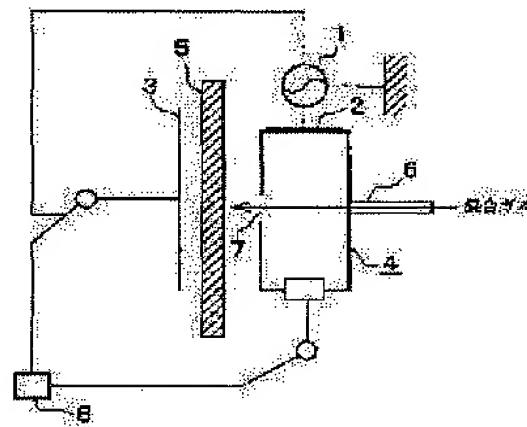
(72)Inventor : YARA TAKUYA

(54) PROCESSING METHOD OF SEPARATOR FOR FUEL CELL AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrophilic processing method of a separator for fuel cells, which is able to realize discharging state stabilized under atmospheric pressure conditions, by simple equipment and a small gas amount for processing.

SOLUTION: In the hydrophilic processing method of the separator for fuel cells which processes the separator for fuel cells with a normal pressure discharging plasma process, the normal pressure discharging plasma process uses a process using an excitation gas blown off from between generating electrodes, or a process using the normal pressure discharging plasma generated by using the electrode having an almost the same shape surface opposite to at least either of processed surfaces. The normal pressure discharging plasma process is used to the fuel cell.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-25570

(P2002-25570A)

(43)公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H01M 8/02

F I

マーク⁷(参考)

H01M 8/02

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-202281(P2000-202281)

(22)出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

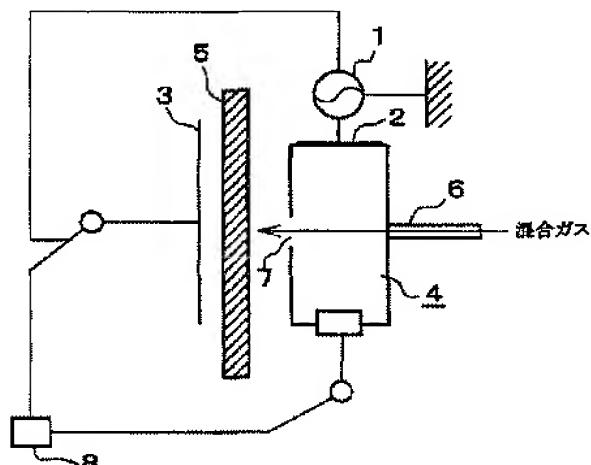
Fターム(参考) 5H026 AA02 BB00 CC03 HH00 HH06
HH10

(54)【発明の名称】 燃料電池用セパレータの処理方法及び燃料電池

(57)【要約】

【課題】 大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置、かつ、少量の処理用ガスで可能な燃料電池用セパレータの親水化処理方法の提供。

【解決手段】 燃料電池用セパレータを常圧放電プラズマ処理することを特徴とする燃料電池用セパレータの親水化処理方法であって、常圧放電プラズマ処理が、発生電極間から吹き出した励起ガスによる処理方法又は被処理面の少なくとも一方と対向した面が概略同形状である電極を用いて常圧放電プラズマを発生させ、該プラズマによる処理方法、及び該処理方法で得られたセパレータを用いた燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池用セパレータを常圧放電プラズマ処理することを特徴とする燃料電池用セパレータの親水化処理方法。

【請求項2】 常圧放電プラズマ処理が、発生電極間から吹き出した励起ガスによる処理であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法。

【請求項3】 常圧放電プラズマ処理が、燃料電池用セパレータ処理面の少なくとも一方と対向した面が概略同形状である電極を用いて放電プラズマを発生させ、該プラズマによる処理であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法。

【請求項4】 常圧放電プラズマ処理が、一の電極にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配設し、当該ガス吹き出し口に対向させて他の電極を設け、当該ガス吹き出し口と他の電極との間に燃料電池用セパレータを配置し、当該ガス吹き出し口から処理用ガスを連続的に排出させると同時に、当該一の電極と当該他の電極間に電界を印加することによって放電プラズマを発生させる放電プラズマ処理方法であって、電極間に印加する電界が、パルス化されたものであって、その立ち上がり時間及び立ち下り時間が40nsec～100μsec、かつ、電界強度が1～100kV/cmであることを特徴とする請求項2記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法。

【請求項5】 常圧放電プラズマ処理が、互いに対向する一対の電極で構成され、その一方または双方の電極の対向面が固体誘電体で被覆されてなる対向電極を、処理用ガス雰囲気の大気圧近傍下に配置し、その対向電極間に燃料電池用セパレータを配置した状態で、対向電極間に、パルス立ち上がり時間が20μsec以下、パルス継続時間が1～50μsec、周波数が1～50kHz、電界強度が50～100kV/cmのパルス電圧を印加するものであることを特徴とする請求項3記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれか1項に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法により得られたセパレータを用いてなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用セパレータの放電プラズマ処理による親水化処理方法及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック及び、無機物等の固体の表面処理方法としては、1.333～1.333×10⁴Paの圧力でグロー放電プラズマを発生させるドライプロセスによるものが広く知られている。この方法では、圧力が1.333×10⁴Paを超えると、放電が局部

的になりアーケ放電に移行し、耐熱性の乏しいプラスチック基板への適用が困難になるので、1.333～1.333×10⁴Paの低圧下で処理を行うことが必要である。

【0003】 上記表面処理方法は、低圧での処理が必要とされるので、真空チャンバー、真空排気装置等が設置されなければならず、表面処理装置は高価なものとなり、また、この方法により大面積基板を処理する場合には、大容量の真空容器、大出力の真空排気装置が必要になるために、表面処理装置は、更に高価なものとなる。また、吸水性の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合には、真空引きに長時間を要するので、処理品がコスト高になる等の問題も有している。

【0004】 特公平2-48626号公報には、細線型電極を用いた薄膜形成方法が開示されている。この薄膜形成方法は、ヘリウム等の不活性ガスと含ふつ素ガスとモノマーガスとを混合し、複数の開孔を有する多孔管から基板近傍のグロー放電プラズマ域に供給することにより、基板上に薄膜を形成するものである。

【0005】 この薄膜製造方法は、大気圧でグロー放電プラズマを発生させるので、装置や設備の低コスト化が可能であり、大面積基板の処理も可能となる。しかし、この薄膜製造方法では、処理容器内部に平板型電極又は曲面状電極が併用されているので、この装置は、一層の簡略化が可能である。しかしながら、現状では基材の大きさや形状が制約されるので、任意の位置を表面処理することは容易ではない。

【0006】 特開平5-275193号公報には、固体誘電体が配設された電極間に、希ガスと処理用ガスとからなる混合ガスを一方向への送流状態に保持し放電プラズマを発生させる基材表面処理装置が開示されている。しかし、この表面処理装置は、開放系の大気圧状態で放電プラズマを発生させる装置であるので、外気の影響を無くし、放電プラズマを基材表面に接触させて所望の表面処理を行う場合には、高速で混合ガスを流す必要があり、大流量のガスを流し続けなければならず、満足のいく表面処理装置とはいえない。

【0007】 ところで、近年、電気自動車あるいは住宅用の小型発電設備として燃料電池が注目されている。燃料電池は水素を燃料とし、空気中の酸素と反応する上でプロトン（水素イオン）と電子の移動が生じて発電を実現する。この時、空気極とよばれる空気が通過する電極面に水が生成する。この発生した水を除去しないと燃料電池スタック内部に水がたまり、イオン交換膜の通気性を阻害する。これを防ぐためにセパレータとよばれる燃料電池の積層構造を分離するブロック体に親水性を付加することが要求されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、燃料電池用セパレータの簡易な親水化方法及び親水

化セパレータを用いた燃料電池を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現させることができ、簡便な装置、かつ少量の処理用ガスによる放電プラズマ処理方法を用いると、容易に燃料電池用セパレータを親水化処理することができるを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の第1（請求項1の発明）は、燃料電池用セパレータを常圧放電プラズマ処理することを特徴とする燃料電池用セパレータの親水化処理方法である。

【0011】また、本発明の第2（請求項2の発明）は、常圧放電プラズマ処理が、発生電極間から吹き出した励起ガスによる処理である第1の発明に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法である。

【0012】また、本発明の第3（請求項3の発明）は、常圧放電プラズマ処理が、燃料電池用セパレータ処理面の少なくとも一方と対向した面が概略同形状である電極を用いてプラズマを発生させ、該プラズマによる処理である第1の発明に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法である。

【0013】また、本発明の第4（請求項4の発明）は、常圧放電プラズマ処理が、一の電極にガス吹き出し口を備えた固体誘電体容器を配設し、当該ガス吹き出し口に対向させて他の電極を設け、当該ガス吹き出し口と他の電極との間に燃料電池用セパレータを配置し、当該ガス吹き出し口から処理用ガスを連続的に排出させると同時に、当該一の電極と当該他の電極間に電界を印加することによって放電プラズマを発生させる放電プラズマ処理方法であって、電極間に印加する電界が、パルス化されたものであって、その立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40nsec～100μsec、かつ、電界強度が1～100kV/cmであることを特徴とする第2の発明に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法である。

【0014】また、本発明の第5（請求項5の発明）は、常圧放電プラズマ処理が、互いに対向する一対の電極で構成され、その一方または双方の電極の対向面が固体誘電体で被覆されてなる対向電極を、処理用ガス雰囲気の大気圧近傍下に配置し、その対向電極間に燃料電池用セパレータを配置した状態で、対向電極間に、パルス立ち上がり時間が20μsec以下、パルス継続時間が1～50μsec、周波数が1～50kHz、電界強度が50～100kV/cmのパルス電圧を印加するものであることを特徴とする第3の発明に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法である。

【0015】また、本発明の第6（請求項6の発明）は、第1乃至5いずれかの発明に記載の燃料電池用セパレータの親水化処理方法により得られたセパレータを用いてなることを特徴とする燃料電池である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、常圧放電プラズマ処理によって、燃料電池用セパレータに親水性を付与する方法であるが、常圧放電プラズマ処理方法として、発生電極間から吹き出した励起ガスによる方法と、一方と対向した面が概略同形状である電極を用いて放電プラズマを発生させ、該プラズマによって被処理面を処理する方法の2種類の方法があり、いずれの方法を用いても同様の親水性の付与が可能である。以下、図面を参照しながら、本発明の燃料電池用セパレータを親水化処理する放電プラズマ処理方法及びその装置について説明する。

【0017】図1は、発生電極間から吹き出した励起ガスを用いる放電プラズマ処理装置の一例の断面を示す図である。図中、1は、電源を表す。2は、上記一の電極を表す。3は、上記他の電極を表す。4は、上記固体誘電体容器を表す。5は、燃料電池用セパレータを表す。6は、固体誘電体容器に処理用ガスを導入するガス導入口を表す。7は、上記ガス吹き出し口を表す。8は、一の電極と他の電極とを連結する治具を表す。

【0018】本発明においては、上記固体誘電体容器4に処理用ガスが導入された状態で、上記電極2と上記電極3との間に電界を印加することによって固体誘電体容器4内部で放電プラズマを発生させる。固体誘電体容器4内部の気体は、ガス吹き出し口7から上記燃料電池用セパレータ5に向けて吹き出され、プラズマ状態に励起された処理用ガスの成分が燃料電池用セパレータ5の表面に接触して燃料電池用セパレータの処理がなされる。よって、固体誘電体容器4と燃料電池用セパレータ5との相対位置を変化させて、燃料電池用セパレータの処理位置を変えることが出来、簡便な装置、かつ、少量の処理用ガスにより、大面積燃料電池用セパレータの処理や、部分指定処理が可能となる。

【0019】上記電源1は、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40nsec～100μsecであり、かつ、電界強度が1～100kV/cmであるパルス電界を印加できるようになされているものである。上記の範囲の立ち上がり時間及び立ち下がり時間、電界強度のパルス電界を印加することにより、大気圧近傍の条件下における安定した放電状態を実現することが出来る。このようなパルス電界及び電源の詳細については後述する。

【0020】上記一の電極2及び他の電極3の形状としては特に限定されず、図示の平板型形状の他に、円筒型、球体型等の曲面型形状等が挙げられる。一の電極2及び他の電極3は、例えば、ステンレス、真鍮等の多成分系の金属からなるものであってもよく、銅、アルミニウム等の純金属からなるものであってもよい。

【0021】上記一の電極の中心部から固体誘電体容器4の内部、ガス吹き出し口7の中心部を通り、他の電極3に到る距離は、固体誘電体容器4の肉厚や材質、基材5の肉厚や材質、印加電圧の大きさ等により適宜決定さ

れるが、好ましくは、0.5~30mmである。30mmを超えると、高電圧が必要になり、放電状態がアーク放電に移行しやすくなり、均一な表面処理がしにくくなる。

【0022】本発明で使用される固体誘電体容器4の形状としては特に限定されず、例えば、方形、円筒状、球状等が挙げられる。

【0023】上記固体誘電体容器4の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0024】特に、25°C環境下における比誘電率が10以上のものである固体誘電体を用いれば、低電圧で高密度の放電プラズマを発生させることができ、処理効率が向上する。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが入手可能であり、本発明に使用出来る。特に好ましくは比誘電率が10~100の固体誘電体である。比誘電率が10以上である固体誘電体の具体例としては、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物を挙げることが出来る。

【0025】チタン酸化合物は強誘電体として知られている。その結晶構造により比誘電率が異なり、 TiO_2 単体のルチル型結晶構造で比誘電率80程度である。Ba、Sr、Pb、Ca、Mg、Zr等の金属の酸化物と TiO_2 との化合物では比誘電率が約2,000~18,500であり、純度や結晶性によって変化させることが出来る。

【0026】一方、上記 TiO_2 単独の場合は、加熱による組成変化が激しいため使用環境が制限されたり、特殊な皮膜形成方法によらないと固有抵抗値が適当な皮膜が得られず放電状態が不安定になる等の不具合がある。このため TiO_2 単独よりも Al_2O_3 を含有させて用いた方がよい。 TiO_2 と Al_2O_3 の混合物は、熱的にも安定であるため実用上も好適である。好ましくは、酸化チタン5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物被膜である。酸化アルミニウムの割合が50重量%未満であると、アーク放電が発生し易く、95重量%を超えると放電プラズマ発生に高い印加電圧が必要となる。このような皮膜は、比誘電率が10~14程度、固有抵抗が10¹⁰程度となり、本発明の固体誘電体容器の材質として好適である。

【0027】又、上記酸化ジルコニウムは、単独の場合、比誘電率は約12程度であり、低い電圧で放電プラズマを発生させるのに有利である。通常、酸化ジルコニウムは酸化イットリウム(Y_2O_3)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)、酸化マグネシウム(MgO)等を30重量%以内で添加して、結晶変態による膨張、収縮を防

止し安定化されており、本発明においてもこれらを用いることが出来る。比誘電率は、添加物の種類や金属酸化物の結晶性によって決定される。本発明においては、酸化ジルコニウムが少なくとも70重量%含有されたものが好ましい。例えば、酸化イットリウムが4~20重量%添加された酸化ジルコニウム被膜は比誘電率が8~16程度となり、本発明の固体誘電体として好適である。

【0028】上記固体誘電体容器4は、一の電極2が配設されているものである。図2、3は、一の電極と固体誘電体容器の配設の例を示す図である。固体誘電体容器4が方形の場合には、ガス吹き出し口7が設けられている面以外の面に一の電極2を配設してもよい。一の電極2が配設される固体誘電体容器4の面の肉厚としては、0.03~30mmが好ましい。0.03mm未満であると、高電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が生じることがある。

【0029】上記固体誘電体容器4は、ガス導入口6とガス吹き出し口7とを備えるものである。ガス吹き出し口7の形状としては特に限定されず、例えば、スリット状のもの、多数の孔からなるもの、固体誘電体容器が形成する突端状のもの等が挙げられる。図4、5、6は、ガス吹き出し口7の例を示す図である。また、本発明の固体誘電体容器は、図1に示すガス導入口を備えた形態以外に、固体誘電体容器自身がガス貯蔵能を有するものであってもよい。

【0030】図1の治具8は、他の電極3とガス吹き出し口7との間隔を自在に変更することができるものである。治具8により、例えば、燃料電池用セパレータ5が大面積状である場合、他の電極3とガス吹き出し口7との間隔を一定に保持しながら連続的に移動して表面処理することができ、燃料電池用セパレータ5の一部のみを処理する場合、他の電極3とガス吹き出し口7との間隔を自在に変更して連続的な表面処理、部分的な表面処理等をすることができる。ただし、ガス吹き出し口7と燃料電池用セパレータ5との間の間隔が長すぎると、空気と接触する確率が高くなり処理効率が落ちるので注意を要する。

【0031】被処理面の少なくとも一方と対向した面が概略同形状である電極を用いて常圧プラズマを発生させる放電プラズマ処理方法としては、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極との間、電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間の空間である。この固体誘電体と電極の間又は固体誘電体同士の間に被処理体である燃料電池用セパレータを配置して処理を行う。

【0032】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等

からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0033】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0034】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生することがあるためである。その他に処理方法として対向電極間で発生した放電を利用することができる。この場合は、セパレータが凹凸形状を持つため、その形状に追従した電極構造で処理すると、処理面と電極面のギャップ差による処理ムラが防げる。この際の電極と被処理体の距離は略一定が好ましい。

【0035】上記固体誘電体の材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0036】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上(25°C環境下、以下同様)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0037】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがあり、50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0038】本発明の燃料電池用セパレータの処理においては、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用い

て、基材表面にカルボキシル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることが出来る。

【0039】上記酸素元素含有化合物としては、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタナール、エタナール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。さらに、酸素元素含有化合物と、メタン、エタン等の炭化水素化合物のガスとを混合して用いてもよい。また、上記酸素元素含有化合物に50体積%以下のフッ素元素含有化合物を添加することにより親水化が促進される。

【0040】上記フッ素原子を含有する有機フッ素系ガスとしては、例えば、4フッ化炭素(CF₄)、6フッ化炭素(C₂F₆)、4フッ化エチレン(CF₂CF₂)、6フッ化プロピレン(CF₃CF₂CF₃)、8フッ化シクロプロパン(C₄F₈)等のフッ素-炭素化合物；2フッ化メタン(CH₂CF₃)、1, 1, 1, 2-4フッ化エタン(CF₃CFH₂)、1, 1, 1-3フッ化プロピレン(CF₃CHCH₂)等のフッ化炭化水素化合物；1塩化3フッ化炭素(CCl₂F₃)、1塩化2フッ化メタン(CHCl₂F₂)等のハロゲン-炭素化合物、6フッ化硫黄(SF₆)等のフッ素-硫黄化合物等；及びアルコール、有機酸、ケトン等のフッ素置換体などが挙げられる。特に、安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロプロパンを用いることが好ましい。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0041】上記有機フッ素系ガスは、少なすぎると酸素含有官能基の導入効果が小さく、多すぎるとフッ素系官能基或いはその重合物による撥水作用が出現し、セパレータの親水化が図りにくいので、酸素ガス中に0.1~50体積%添加することが好ましい。

【0042】上記窒素元素含有化合物としては、窒素、アンモニア等が挙げられる。窒素元素含有化合物と水素とを混合して用いてもよい。上記硫黄元素含有化合物としては、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。また、硫酸を気化させて用いることも出来る。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0043】また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることも出来る。上記親水性基としては、例えば、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水

性重合膜の堆積が可能である。上記モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。上記親水性モノマーは一般に固体であるので、溶媒に溶解させたものを減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0044】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素等の気体中における安定した処理が可能である。

【0045】処理用ガスと不活性ガスの混合比は、使用するガスの種類により適宜決定される。パルス電界を印加する場合は、任意の混合比の雰囲気下で処理が可能である。経済性及び安全性の観点から混合比を決定すればよい。パルス化された電界によらない場合は、処理用ガスの濃度が高すぎると放電プラズマが発生し難くなるため、処理用ガスの濃度は、処理用ガスと不活性ガスとの混合ガス中の0.01~10体積%であることが好ましく、より好ましくは0.1~5体積%である。

【0046】本発明の励起ガスを用いる処理方法においては、処理用ガスを、図1の固体誘電体容器4に備えられたガス吹き出し口7から連続的に排出させる。複数種類の処理用ガスを組み合わせて用いたり、処理用ガスを不活性ガスで希釈して用いる場合、図1の装置においては、それぞれのガスが、図中に示していない一般的ガス流量制御器を介して混合され、ガス導入口6から固体誘電体容器4内に供給され、これらの混合ガスがガス吹き出し口7から排出されるようになされている。

【0047】上記処理用ガス（不活性ガスで希釈して用いる場合は、処理用ガスと不活性ガスとの混合ガスを指す。以下同じ。）の供給量及び吹き出し流速は、ガス吹き出し口7の断面積、燃料電池用セパレータ5とガス吹き出し口7との間の距離等により適宜決定される。例えば、ガス吹き出し口7の断面積が100mm²である場合には、処理用ガスの供給量としては、流量5SLMが好ましく、処理用ガスの吹き出し流速としては、流速8

30mm/secが好ましい。処理用ガスの供給量を増加させる場合には、それに比例して処理用ガスの吹き出し流速が増加し、表面処理に要する時間が短縮される。

【0048】本発明の放電プラズマ処理方法を行う圧力条件としては特に限定されず、大気圧近傍の圧力下における処理が可能である。大気圧近傍の圧力下とは、1.333×10⁴~10.664×10⁴Paの圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331×10⁴~10.397×10⁴Paの範囲が好ましい。

【0049】本発明の処理方法が適用される燃料電池用セパレータは、主として黒鉛が用いられてきたが、量産性の面からステンレス製のものも検討されてきている。燃料電池内では、格子状の流路を持ち水素が供給されるセパレータ、燃料極、イオン交換膜、空気（酸素）極、空気（酸素）が供給されるセパレータよりなるサンドイッチ構造のセルを積層したスタックで用いられるものである。したがって、セパレータの両面は、独立した流路を持ち、片面が水素、もう一方の片面が空気および生成した水の流路となっているので、生成した水をより流れやすくするために親水性を付加することが必要である。そうしないと、燃料電池スタック内部に水がたまり、イオン交換膜の通気性を阻害することになる。また、該燃料電池用セパレータは、水素及び空気の通気性並びに発生した水の流れのために表面に凹凸（流路）を有しており、本発明の親水化処理方法は、このような形状物に対する親水化処理にも適し、かつ耐久性、生産性に優れた親水化処理方法である。

【0050】放電プラズマ処理に要する時間は、処理の目的、印加電圧の大きさ、被処理体の材質、混合ガス配合等によって適宜決定され、セパレータを加熱又は冷却した状態で処理を行ったり、化学的な前処理又は後処理を組み合わせて処理を行うことも出来る。

【0051】以下、本発明のパルス電界について説明する。図7にパルス電圧波形の例を示す。波形（a）、波形（b）はインパルス型、波形（c）はパルス型、波形（d）は変調型の波形である。図7には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてよい。また、直流が重畠されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0052】上記パルス電界の立ち上がり時間及び立ち下がり時間は、40ns~100μsであることが好ましい。100μsを超えると放電状態がアーケーに移行しやすく不安定なものとなり、安定した放電状態を実現しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行

われるが、40 ns未満では設備上実現しにくい。より好ましくは50 ns～5 μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0053】上記パルス電界の電界強度は、1～100 kV/cmであることが好ましい。1 kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0054】上記パルス電界の周波数は、1 kHz～100 kHzであることが好ましい。1 kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、ひとつのパルス電界が印加される時間は、1 μs～1000 μsであることが好ましい。1 μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3 μs～200 μsである。上記ひとつのパルス電界が印加される時間とは、図7中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。このような方法により、図8に示すような立ち上がり時間、立ち下がり時間の非常に早いパルス信号を得ることができる。

【0055】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例では、高電圧パルス電源（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番IXBH40N160-627Gを使用）を用いた。

【0056】実施例1

図4に示したガス吹き出し口を備えた図1に示すような下記の放電プラズマ処理装置を移動させながら用いて、200×200 mmの黒鉛製燃料電池用セパレータに下記の条件のプラズマ処理を行い親水化処理を行った。

【0057】放電プラズマ処理装置

110 mm (W) × 5 mm (D) × 50 mm (H) の固体誘電体容器4は、銅製容器の内面に比誘電率が12のアルミナ系誘電体を1 mm厚に溶射したものでガス導入口6、横100 mm×縦1 mmのスリット状のガス吹き出し口7が設けられ、ガス吹き出し口7近傍に100×30×1 mmの銅製の電極2が配設されている。また、もう一方の100×30×1 mmの銅製の電極3がセパレータ5の裏面に、電極2と10 mmの間隔を維持し配設されている。また、吹き出し口とセパレータ間は、略1 mmを保つようにした。

【0058】プラズマ処理条件

処理ガス：酸素1 SLM+二酸化硫黄0.3 SLM+アルゴン8.7 SLMの混合ガス

放電条件：波形(a)、立ち上がり/立ち下がり時間10 μs、波高値7.2 kV、周波数10 kHz、処理時間5秒

間5秒（処理時間の間停止し、5秒経過後未処理部分に吹き出し口を移動し、処理した。）

【0059】処理後の黒鉛製燃料電池用セパレータの表面状態をESCAにて分析した結果、表面の酸素量は20 atom%、硫黄量は5 atom%であった。また、処理後のセパレータの水に対する静的接触角を、2 μLの水滴を液滴し、半自動接触角計（協和界面科学社製、CA-X150）で測定した。その結果、0°（濡れ広がり状態）まで親水化されたことが分かった。さらに、処理品を80°C、湿度95%の環境下で1ヶ月間経過後の静的接触角も0°であり、親水性が維持されていた。

【0060】これは、本発明のプラズマ処理により、表面にスルホン基およびカルボン酸基からなる親水基が存在することで、親水化が実現されたものであることを示している。

【0061】実施例2

図9に示した電極間に黒鉛製燃料電池セパレータを配置し、電極間に以下の放電プラズマ処理条件で放電処理を行った。また、セパレータと電極間との距離は、いずれの部分においても2 mmとなるようにセットした。ここで、図9において、11は電源を表す。12は形状追従型電極である上部電極を表す。13は平板型電極である下部電極を表す。14は固体誘電体を表す。15は黒鉛製燃料電池用セパレータを表す。

【0062】プラズマ処理条件

処理ガス：酸素1 SLM+二酸化硫黄0.3 SLM+アルゴン8.7 SLMの混合ガス

放電条件：波形(a)、立ち上がり/立ち下がり時間10 μs、波高値7.2 kV、周波数10 kHz、処理時間5秒

【0063】処理後の黒鉛製燃料電池用セパレータの表面状態をESCAにて分析した結果、表面の酸素量は25 atom%、硫黄量は6 atom%であった。また、処理後のセパレータの水に対する静的接触角を、2 μLの水滴を液滴し、半自動接触角計（協和界面科学社製、CA-X150）で測定した。その結果、0°（濡れ広がり状態）まで親水化されたことが分かった。さらに、処理品を80°C、湿度95%の環境下で1ヶ月間経過後の静的接触角も0°であり、親水性が維持されていた。

【0064】これは、本発明のプラズマ処理により、表面にスルホン基およびカルボン酸基からなる親水基が存在することで、親水化が実現されたものであることを示している。

【0065】比較例1

パルス電界の代わりに、周波数12.2 kHzのsin波形の電圧を印加したこと以外は実施例1と同様にして処理を行ったが、放電発生に必要な電圧が10 kV以上を要し、放電状態はアーク放電であったために、セパレータに落雷して穴があいた。

【0066】比較例2

パルス電界の代わりに、周波数12、2kHzのsin波形の電圧を印加したこと以外は実施例2と同様にして処理を行った。放電発生に必要な電圧が10kV以上を要し、放電状態はアーカ放電となり、放電面の至る所で雨状に微細な放電柱がたち、セパレータに無数の穴があいた。

【0067】

【発明の効果】本発明の親水化処理方法は、上述の構成によりなり、大気圧下に燃料電池セパレータの連続的な表面処理、部分的な表面処理等を、簡便な装置、かつ、少量の処理用ガスにより均一に行うことができる。また、表面処理工事が容易にインライン化できるので、燃料電池セパレータの親水化を容易に行え、さらに接着性、印刷性を容易に改質することも可能である。また、本発明の処理方法により得られた親水化セパレータを用いた燃料電池は、高容量化に対応できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の放電プラズマ処理装置の例を示す模式断面図である。

【図2】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極との配設の一例図である。

【図3】放電プラズマ処理装置の固体誘電体容器と一の電極との配設の一例図である。

【図4】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例*

*図である。

【図5】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例図である。

【図6】放電プラズマ処理装置のガス吹き出し口の一例図である。

【図7】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形の図である。

【図8】パルス電界の動作に対応する出力パルス信号の図である。

10 【図9】実施例2で用いたプラズマ処理装置の電極と被処理体の形状との関係を示す模式図である。

【符号の説明】

1、11 電源（高電圧パルス電源）

2 一の電極

3 他の電極

4 固体誘電体容器

5、15 燃料電池用セパレータ

6 ガス導入口

7 ガス吹き出し口

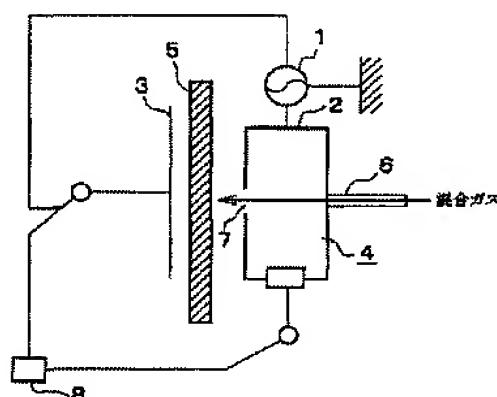
8 治具

12 上部電極

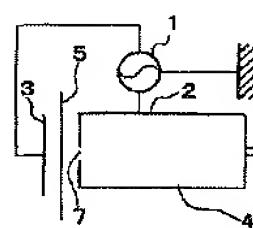
13 下部電極

14 固体誘電体

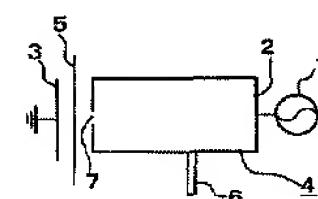
【図1】



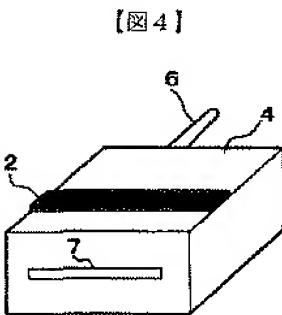
【図2】



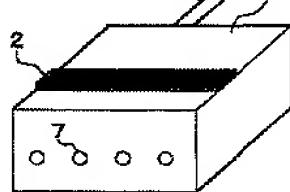
【図3】



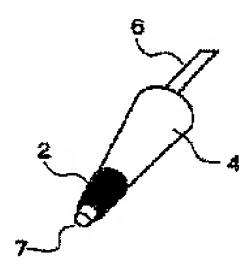
【図4】



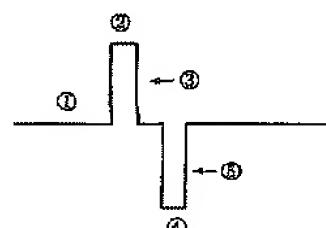
【図5】



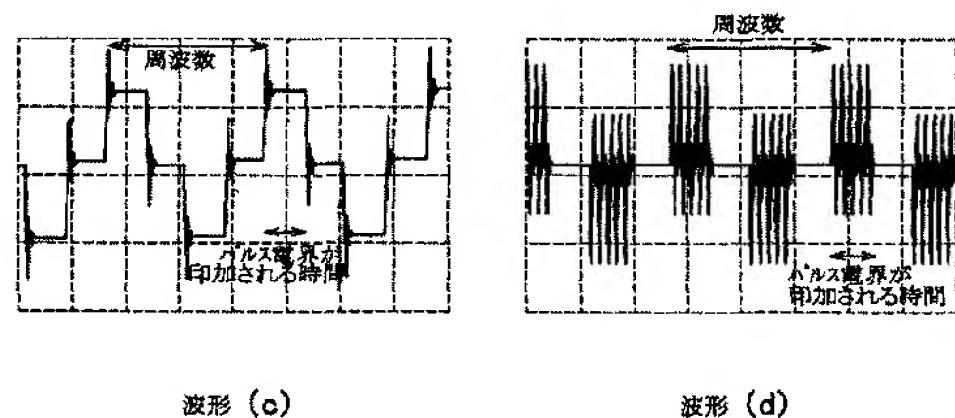
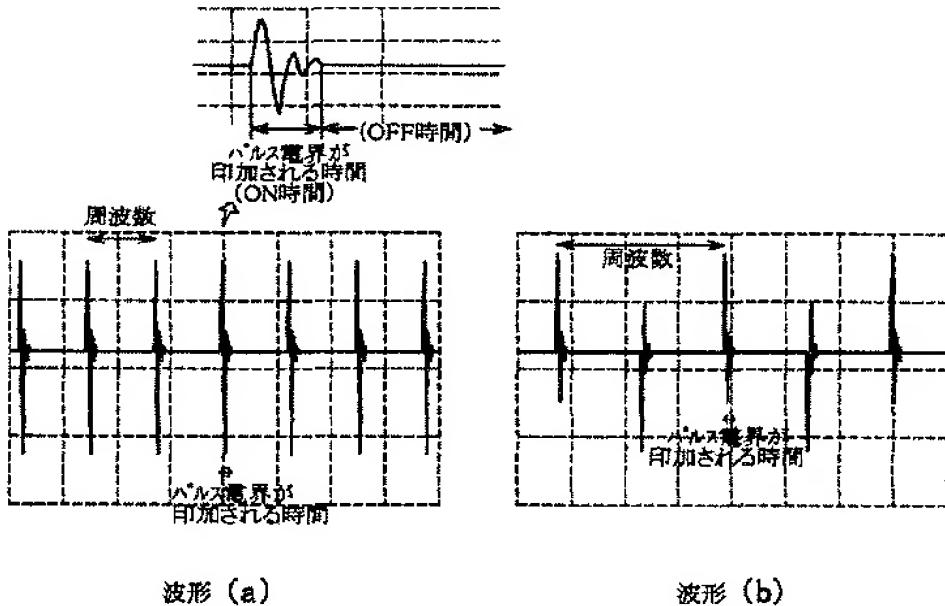
【図6】



【図8】



[图7]



[图9]

